UNIVERSIDAD NACIONAL PEDRO RUIZ GALLO
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS ALIMENTARIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA QUIMICA

ISOMERIA -ESTEREOISOMERIA

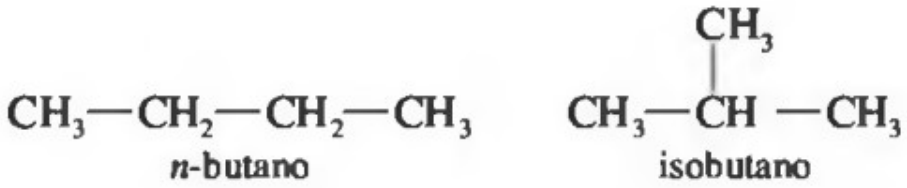
CONTENIDO

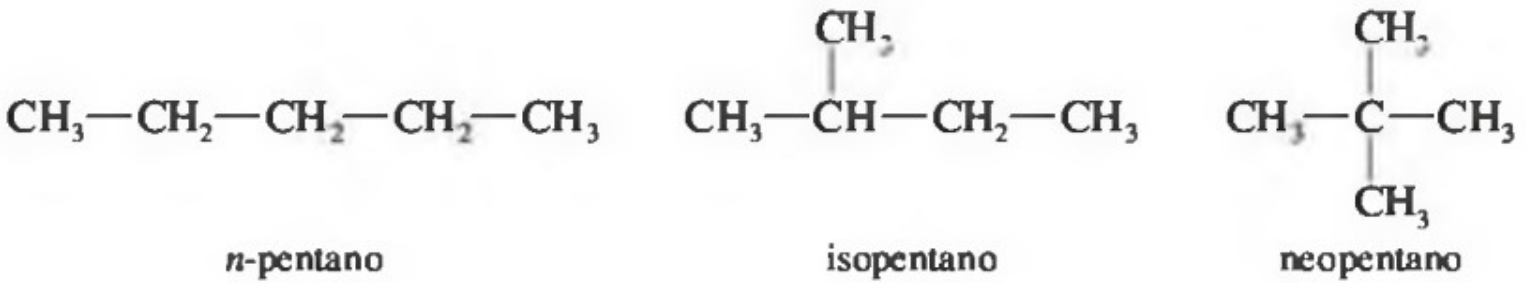
Isomería estructural : Esterereoisomeria Conformacional. Regla de la CIP: Configuración absoluta y relativa. Isomería configuracional : Geométrica e Inversión. Isomería óptica. Quiralidad: Enantiómeros. Sustancias con dos carbonos asimétricos: Diasterómeros, estructura meso, mezcla racémica. Sustancias opticamente activas sin carbono asimétrico. Derivados del aleno y difenilo. El polarimetro Problemas de aplicación

ISOMERIA

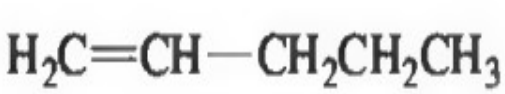
Isomería constitucional.- son isómeros que difieren en su secuencia de enlace; es decir, sus átomos están conectados de manera distinta.

Isomería de cadena

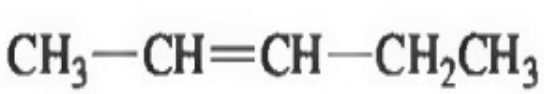




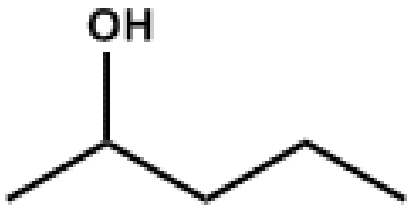
Isomería de posición



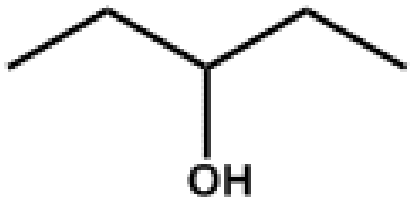
1-penteno



2-penteno

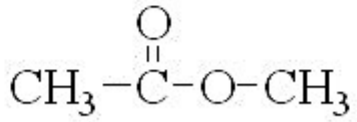


2-Pentanol

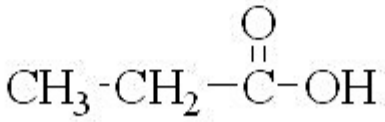


3-Pentanol

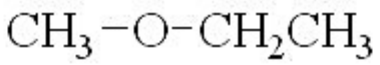
Isomería de función



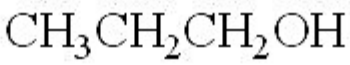
etanoato de metilo
un éster



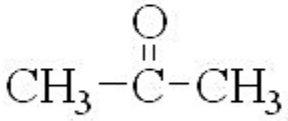
ácido propanoico
un ácido carboxílico



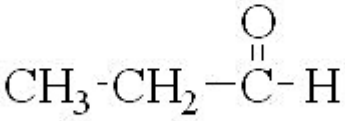
etil metil éter
un éter



1-propanol
un alcohol



propanona
una cetona



propanal
un aldehído

CONFORMACIONAL (Se transforma un isómero en otro por rotación de enlaces simples.)

ESPACIAL

(**ESTEREOISOMERÍA**)

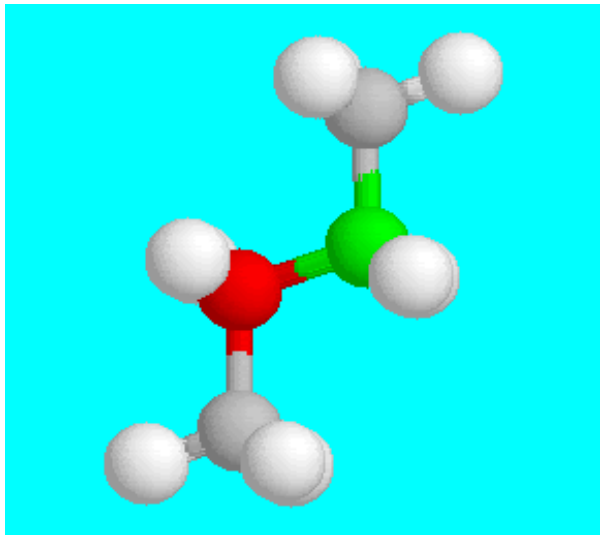
GEOMÉTRICA (diasteroisómeros cis/trans- E/Z)

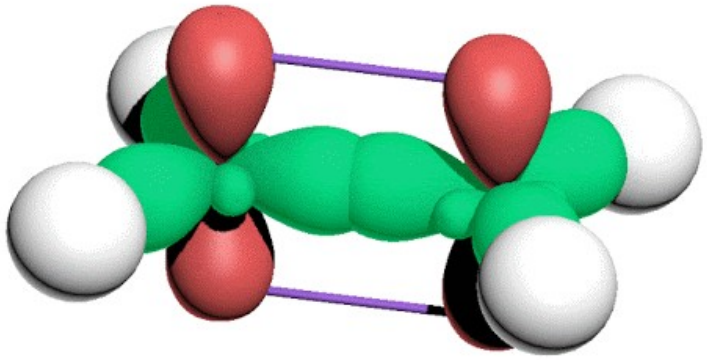
CONFIGURACIONAL (Para pasar de un isómero a otro es necesario romper y formar enlaces.)

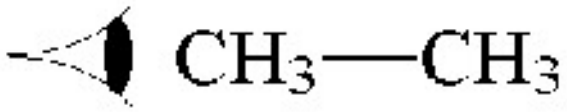
ÓPTICA (enantiómeros/ diasteroisómeros/meso)

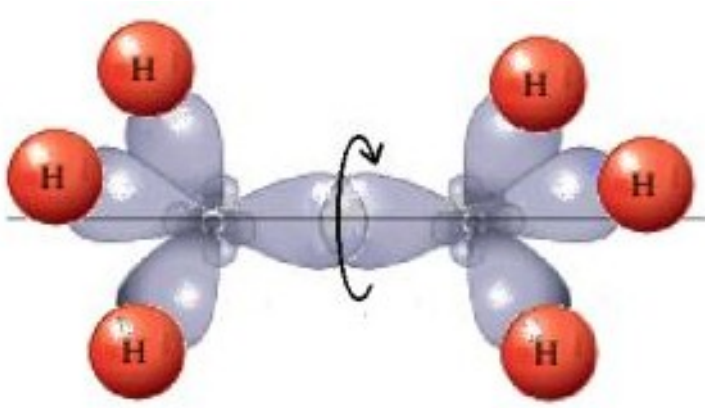
ISOMERIA CONFORMACIONAL

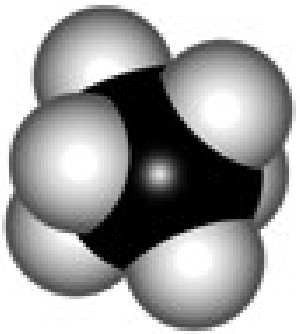
Rotación de enlaces

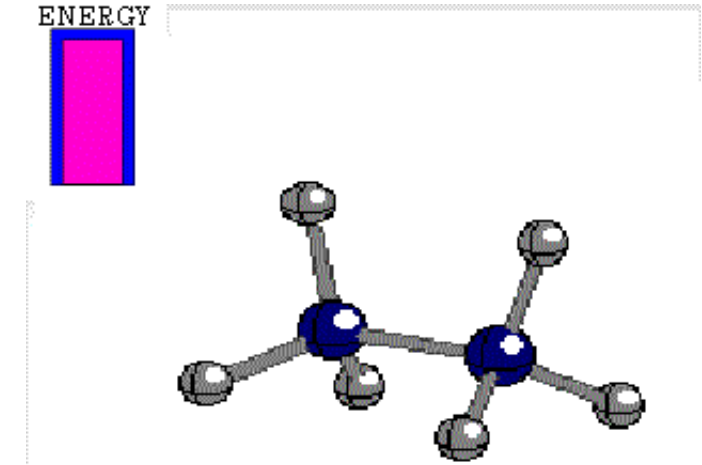


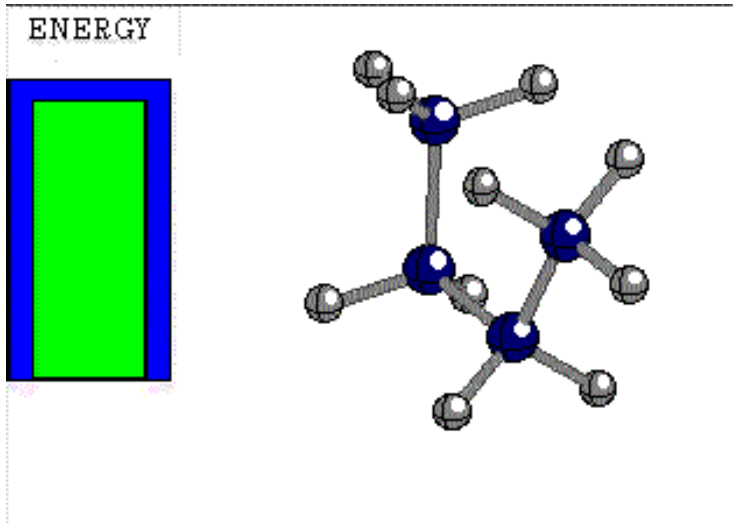


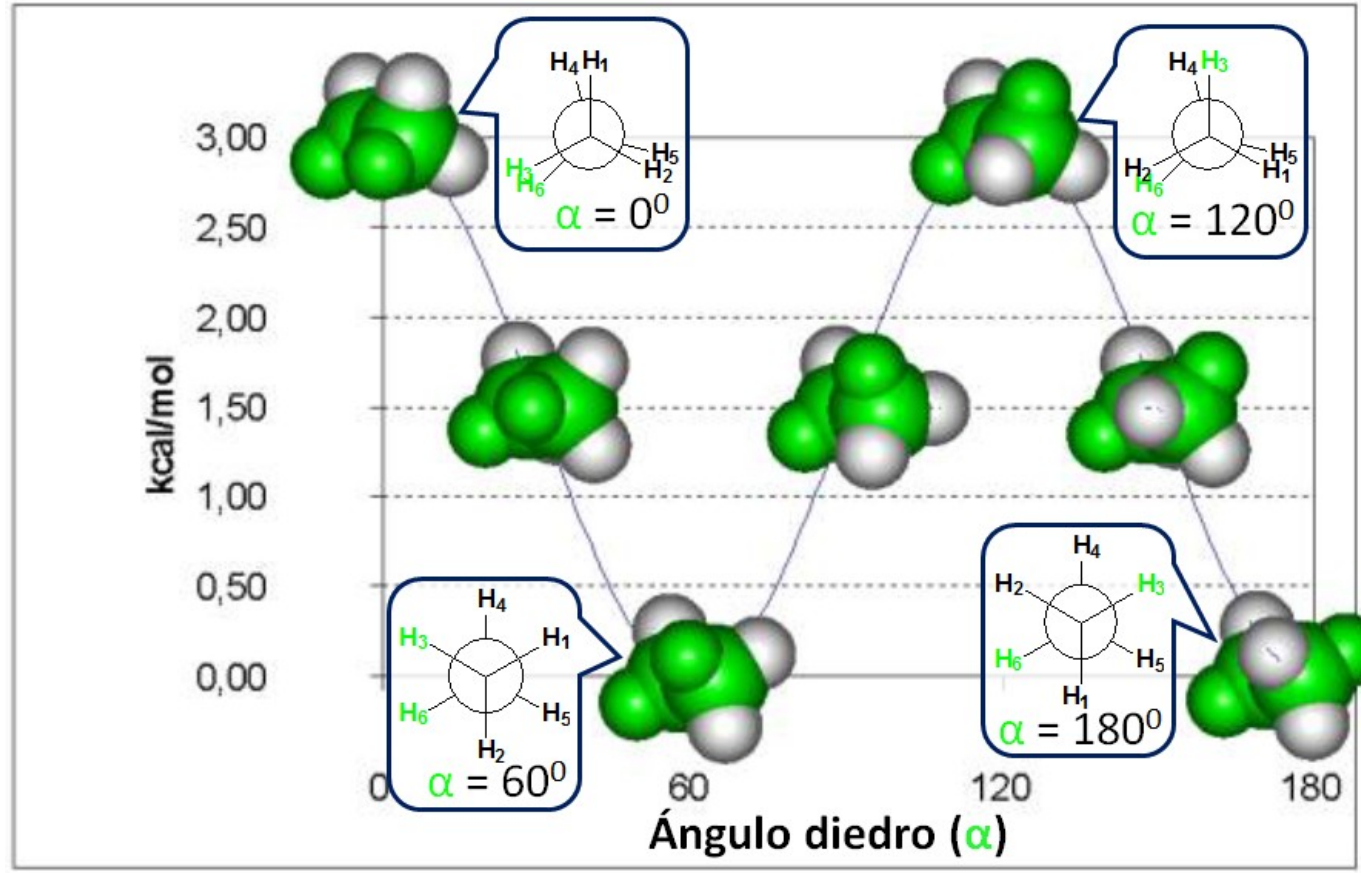


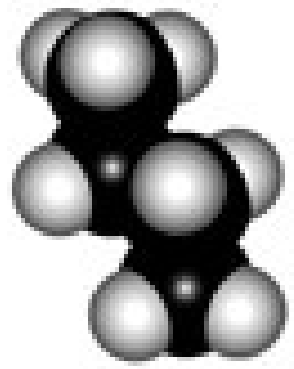




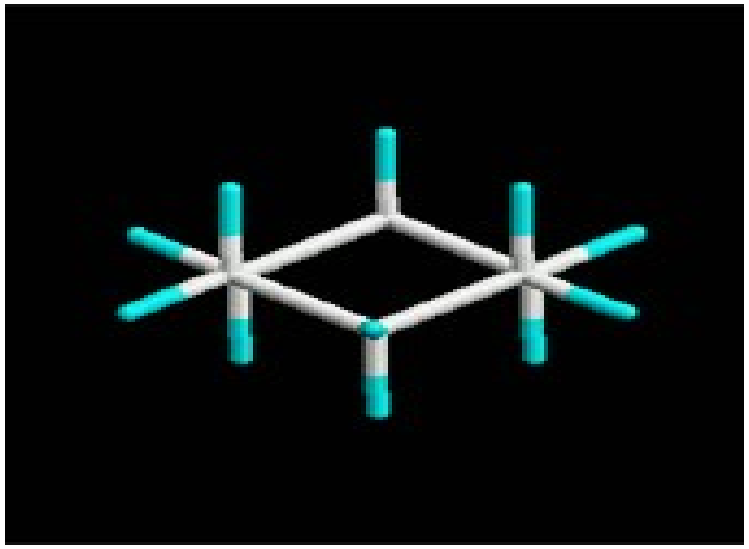

ENERGY

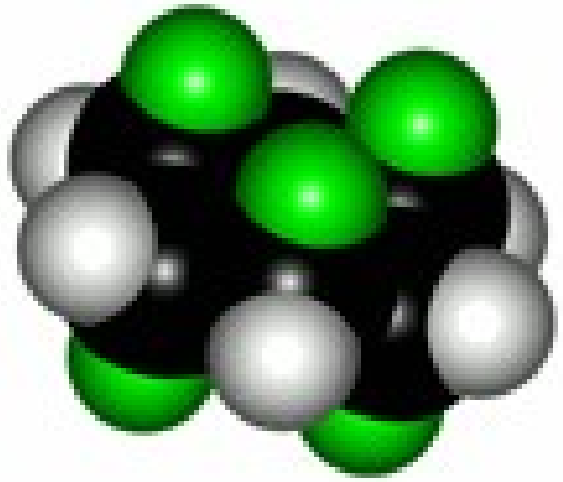

ENERGY

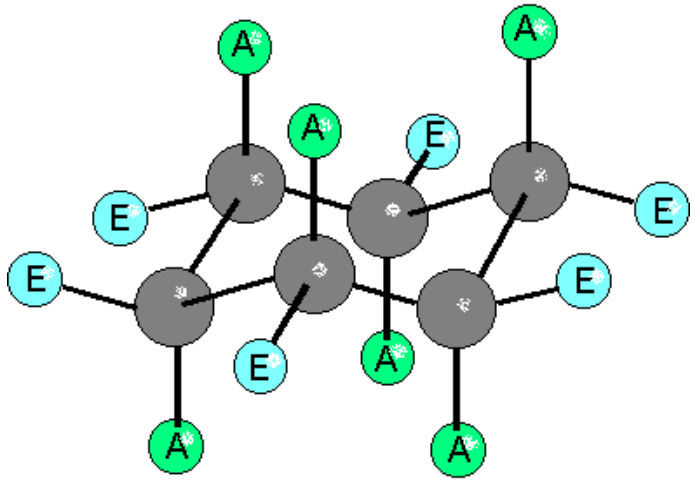

kcal/mol
3,00
2,50
2,00
1,50
1,00
0,50
0,00
0
60
120
180
Ángulo diedro (α)
α = 0⁰
α = 120⁰
α = 60⁰
α = 180⁰

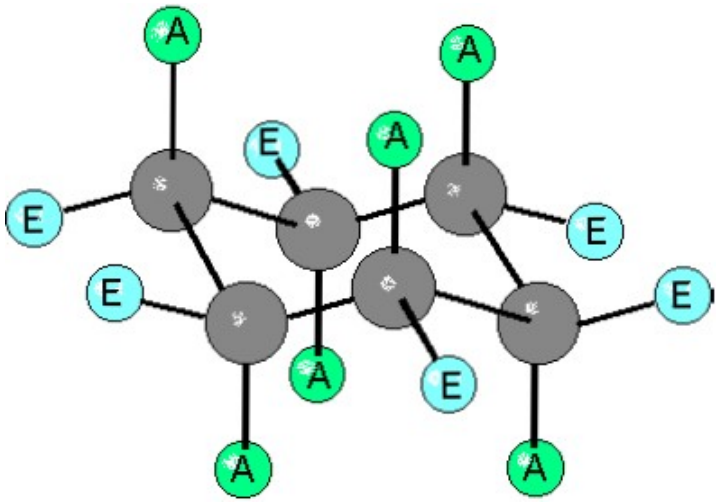


CONFORMACIONES DEL CICLO HEXANO

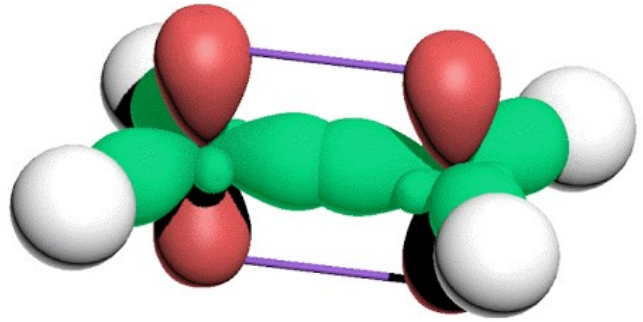




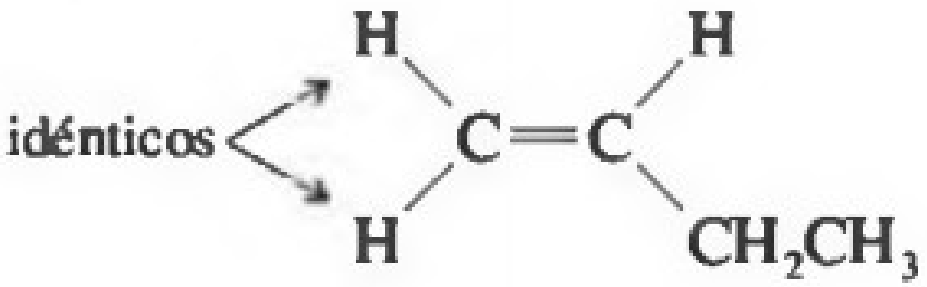




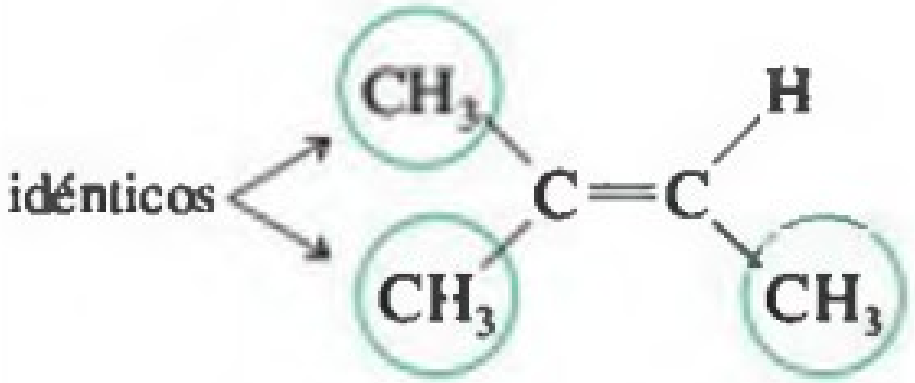
ISOMERIA CONFIGURACIONAL



ISOMERÍA GEOMÉTRICA O CIS-TRANS

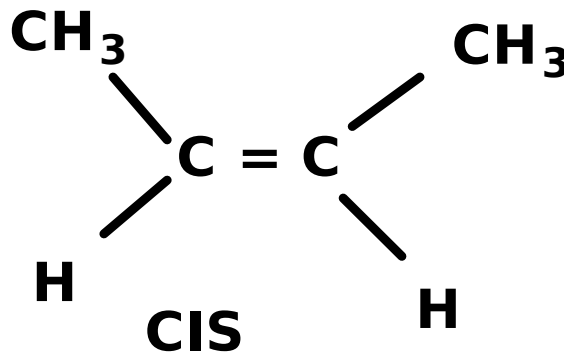


1-buteno
ni *cis* ni *trans*



4. 2-metil-2-buteno
ni *cis* ni *trans*

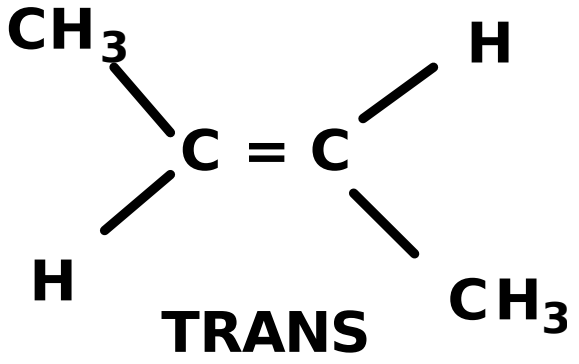
ISOMERÍA GEOMÉTRICA O CIS-TRANS



CIS-2-BUTENO

Grupos unidos del mismo lado de un plano definido por los C del doble enlace.

Grupos unidos en distintos planos.



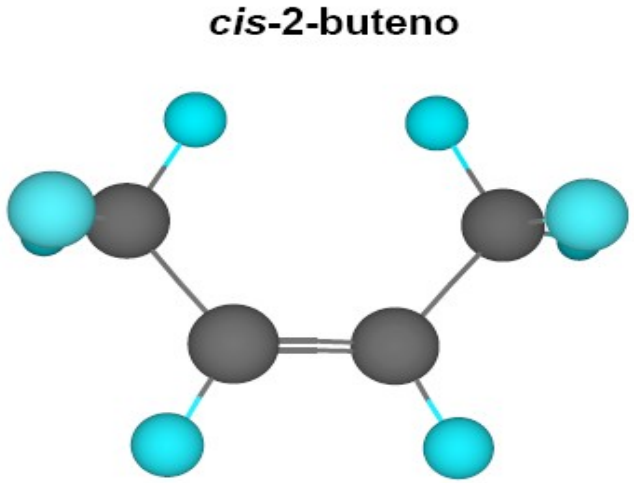
TRANS-2-BUTENO

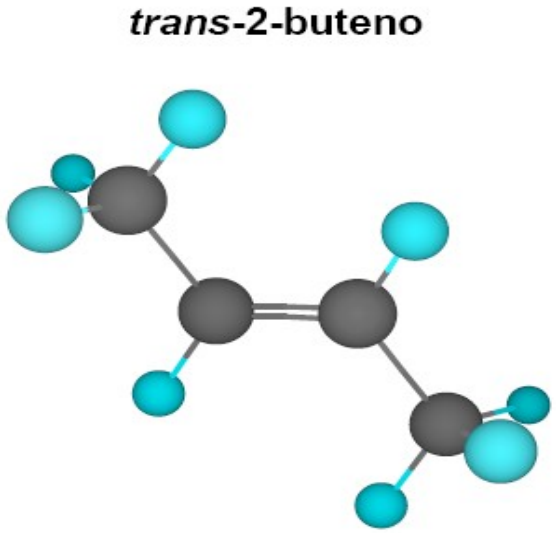
Los isómeros geométricos usualmente poseen **diferentes propiedades físicas y muchas veces también distintas propiedades químicas.**

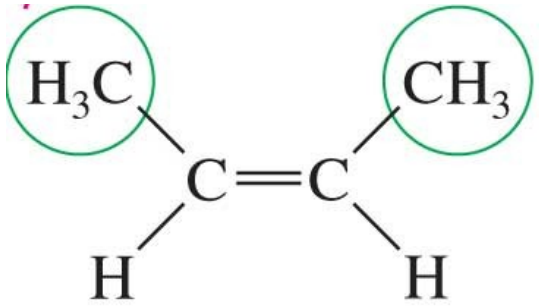
Para que exista isomería geométrica se deben cumplir dos condiciones:

1.- Rotación impedida (por ejemplo con un doble enlace)

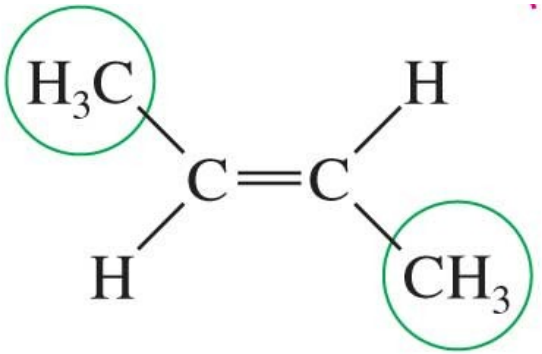
2.- Dos grupos diferentes unidos a un lado y otro del enlace





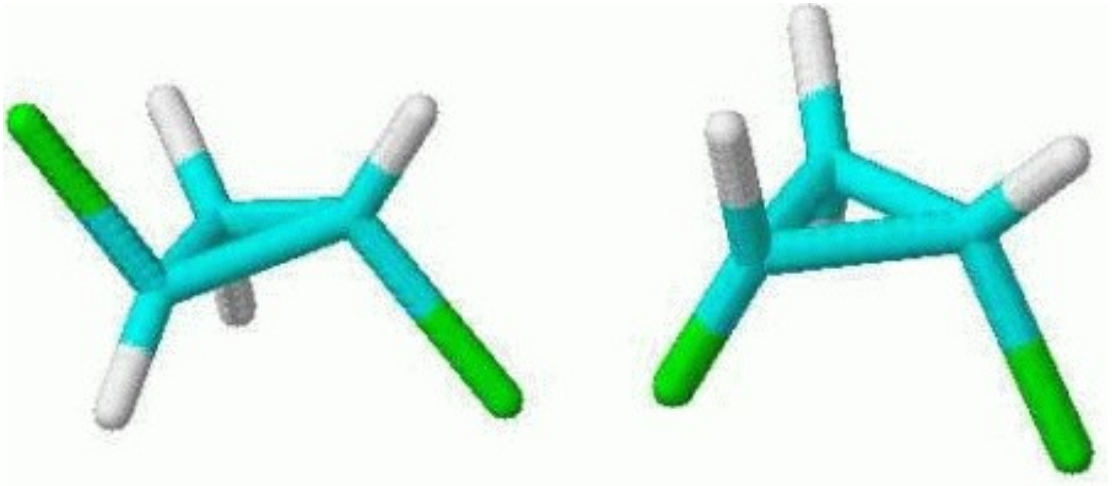


cis-2-buteno



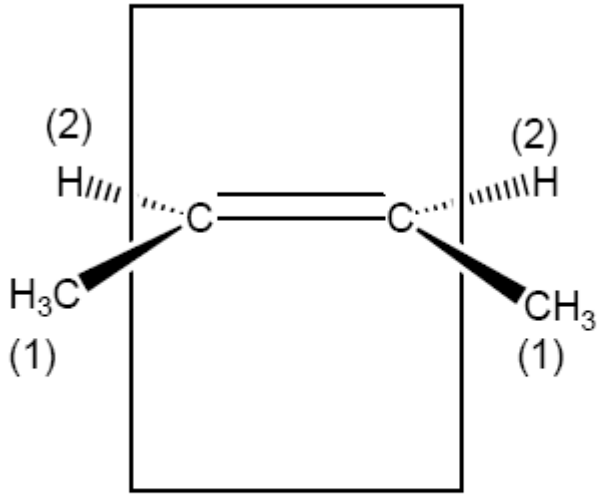
trans-2-buteno

La isomería cis/trans se puede dar también en sistemas cíclicos donde la rotación en torno al enlace simple está impedida

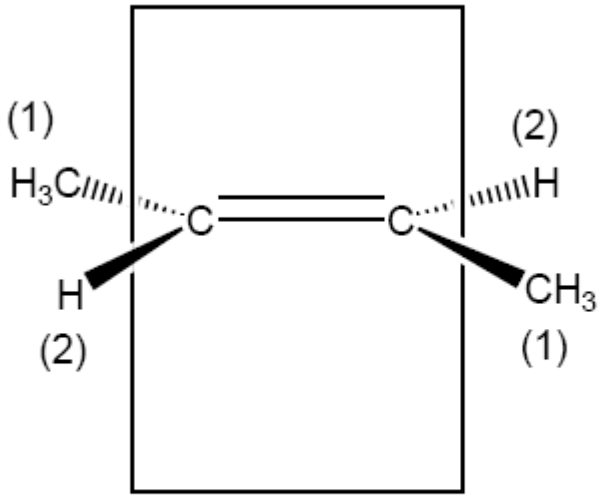


Los isómeros geométricos son diasteroisoméros porque entre ellos no son imágenes especulares

Nomenclatura de los isómeros geométricos



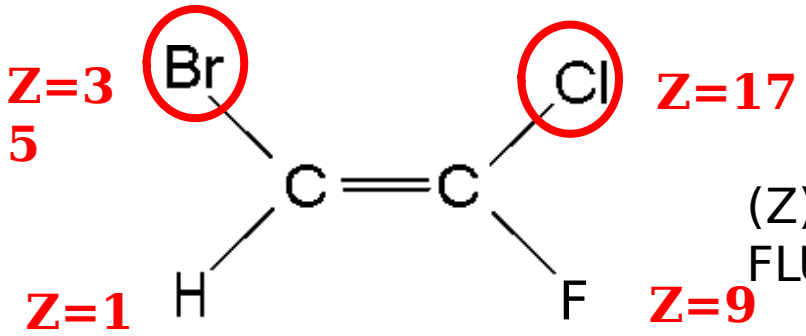
Grupos principales del mismo lado: doble enlace Z



Grupos principales de lados opuestos: doble enlace E

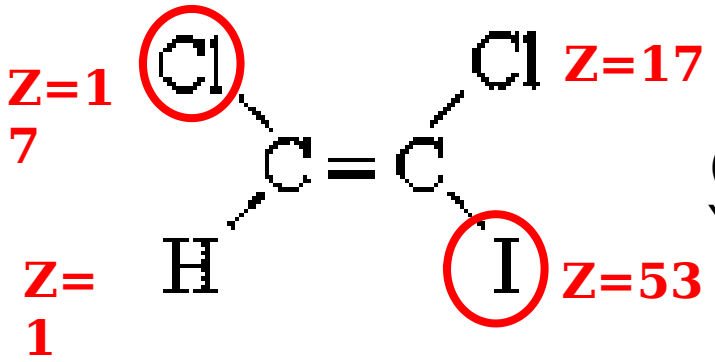
La asignación de prioridad de los grupos se basa en las reglas de Cahn-Ingold y Prelog que establecen un orden de prioridad según el número atómico

- **El isómero Z** (zusammen)

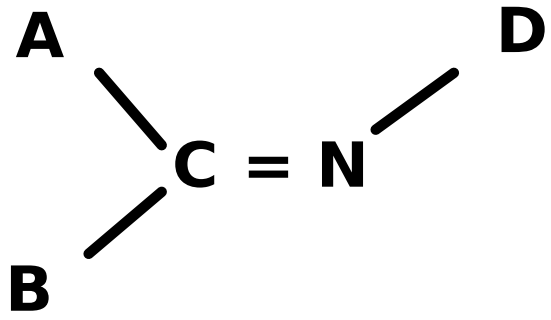


(Z)- 2-BROMO-1-CLORO-1-FLUORETENO

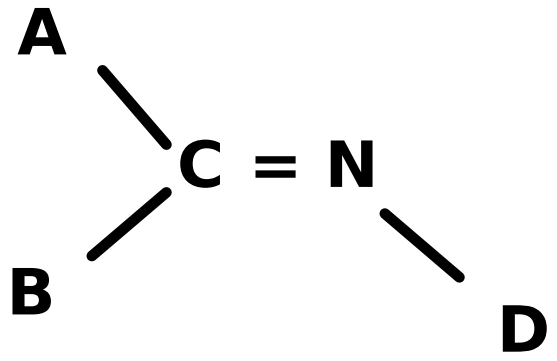
- **El isómero E (**entgegen**)**

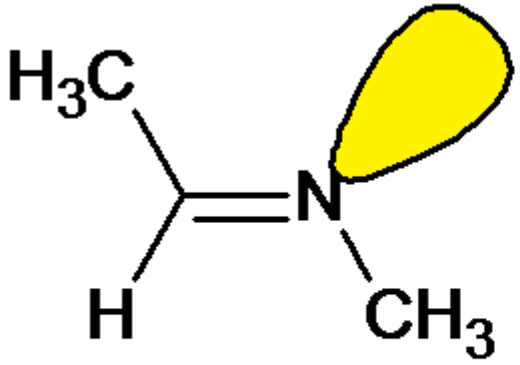


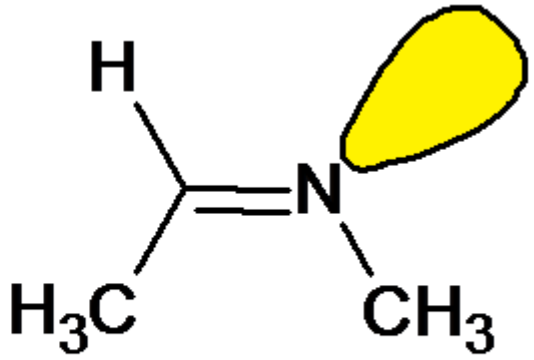
(E)-1,2-DICLORO-1-YODOETENO

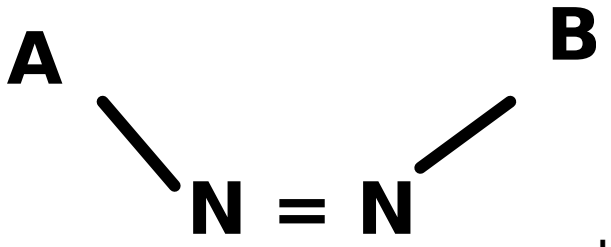


ISOMERÍA GEOMÉTRICA EN COMPUESTOS CON GRUPO IMINO

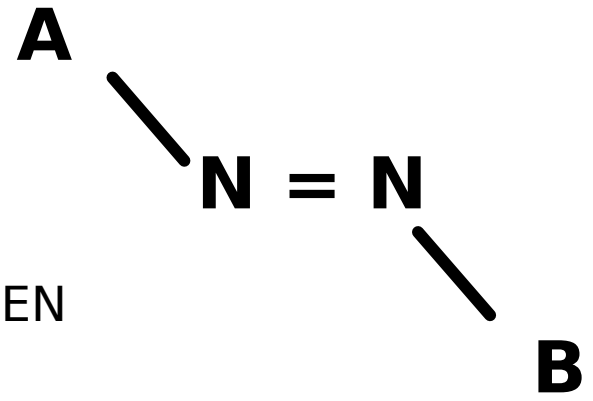


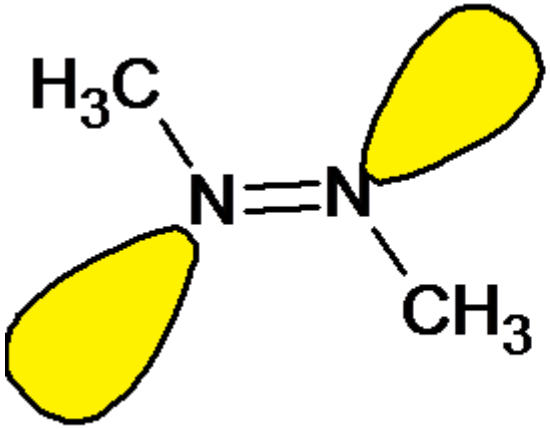


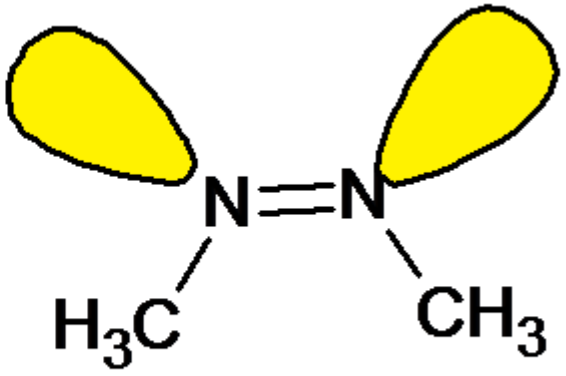




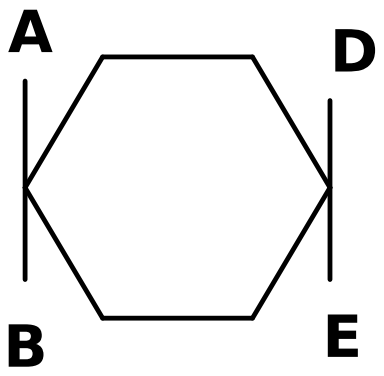
ISOMERÍA GEOMÉTRICA EN
COMPUESTOS DIAZO

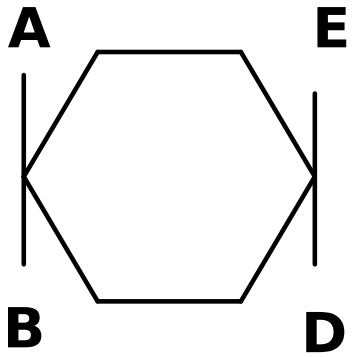


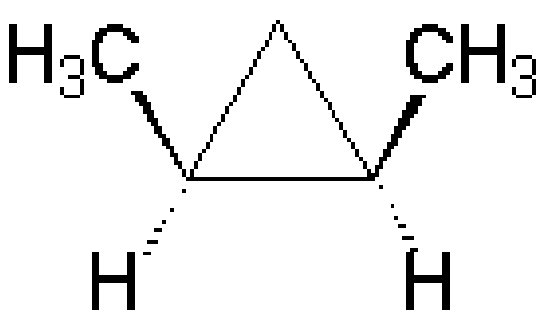


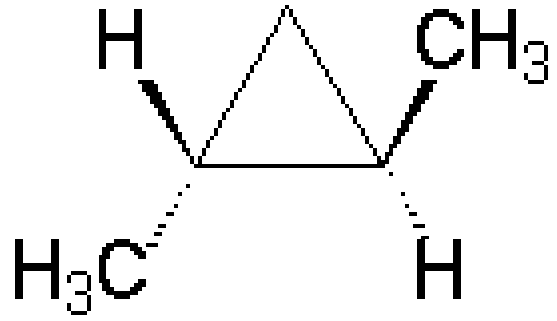


ISOMERÍA GEOMÉTRICA EN ANILLOS (CICLOS)









ISOMERIA OPTICA

La condición para que dos compuestos químicos sean isómeros ópticos es que haya alguna forma de **asimetría (quiralidad)** en la molécula.

Veamos ejemplos de objetos quirales (Asimétricos) y aquirales (simétricos) en general, y extender luego el concepto a la asimetría en moléculas:

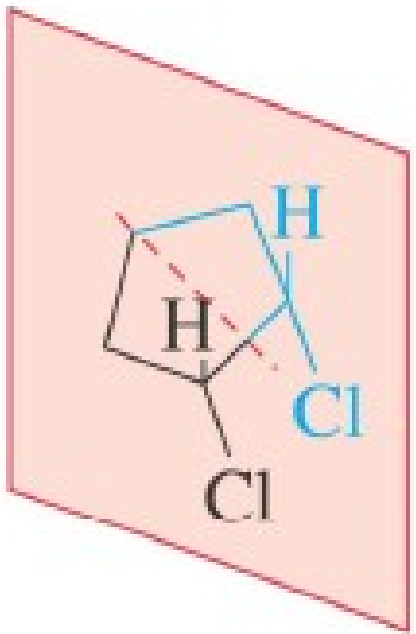
Quiralidad: Es una propiedad según la cual un objeto (no necesariamente una molécula) no es superponible con su imagen especular. Cuando un objeto es quiral se dice que él y su imagen especular son enantiómeros

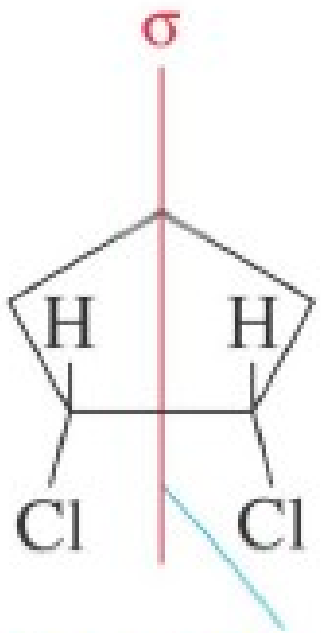
Objetos quirales: no contienen plano de simetría

objetos aquirales: presentan un plano de simetría

Presentan plano de simetría

Una molécula con un plano especular interno
NO puede ser quiral
aunque tenga átomos de carbono asimétricos.





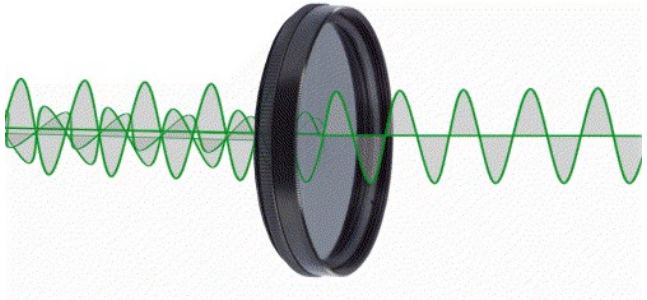
plano de simetría
especular interno (σ)

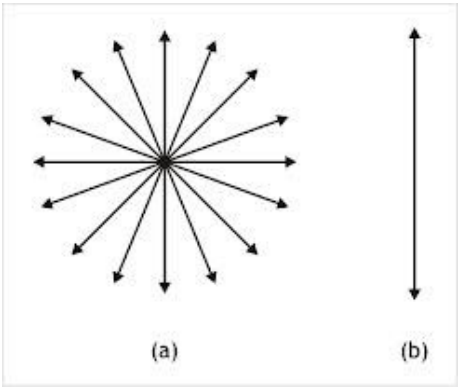
ISOMERÍA ÓPTICA

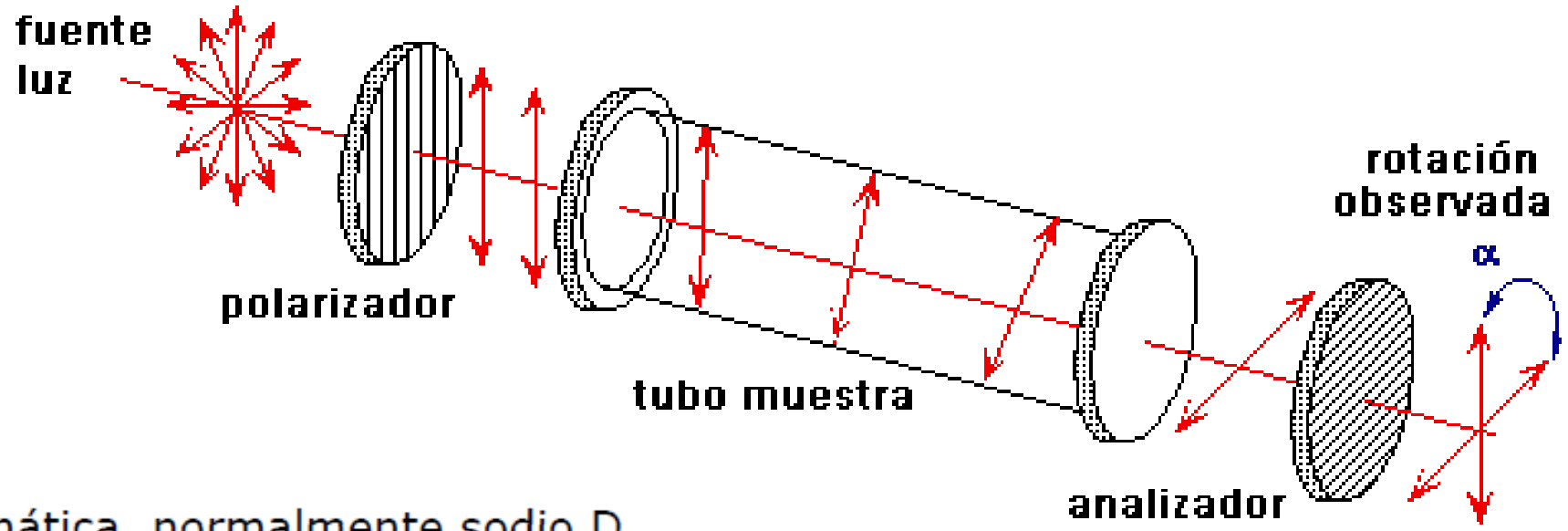
Un plano de simetría molecular es un plano imaginario que divide la molécula en dos mitades que resultan ser imágenes especulares entre sí.

La isomería **óptica** tiene lugar cuando el compuesto presenta **carbonos asimétricos o quirales** o alguna condición de **asimetría molecular.**

Los compuestos que presentan **isomería óptica** tienen la propiedad de hacer girar el plano de la luz polarizada hacia la derecha o hacia la izquierda. Esta propiedad es medida con un instrumento denominado polarímetro y se conoce como **actividad óptica**. Si el estereoisómero hace girar la luz polarizada hacia la derecha se define como *dextrógiro* y si lo hace hacia la izquierda es un *levógiro*.



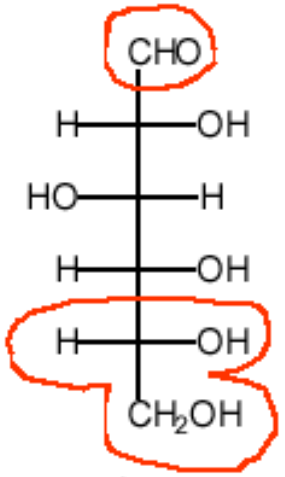




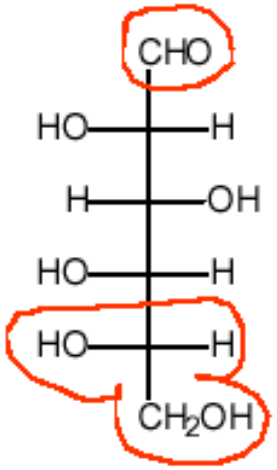
Se usa luz monocromática, normalmente sodio D.
Polarizador móvil para medir ángulos.

A favor de las agujas del reloj = dextrorotatorio = *d* o (+).
En contra de las agujas del reloj = levorotatorio = *l* o (-).

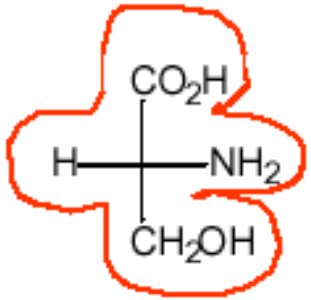
NOMENCLATURA **D-L**. EJEMPLOS



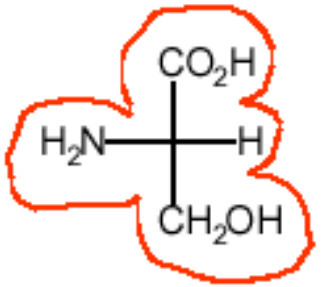
D-glucosa



L-glucosa



D-serina



L-serina

ROTACIÓN ÓPTICA ESPECÍFICA

$$[\alpha]_{\lambda}^{T} = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

$$\% \text{ Pureza óptica} = \frac{[\alpha]_{medido}}{[\alpha]_{puro}} \times 100$$

α: rotación óptica observada

$[\alpha]$: rotación óptica específica

l: longitud de la cubeta (dm)

c: concentración de la muestra (g/ml)

λ: longitud de onda de la luz (línea D del sodio, 589 nm)

t: temperatura (25°C)

POLARÍMETRO

EJERCICIOS

1. La rotación específica de un enantiómero puro es conocida -39^{o} g^{-1} mL^{-1} dm^{-1}. Una muestra conteniendo ambos enantiómeros muestra una rotación de -0.62^{o} en un tubo de 1 dm a una concentración de 3.5 g/100 mL. ¿Cuál es la pureza óptica de la muestra?

Rotacion pura=-39^{o} g^{-1} mL^{-1} dm^{-1}
Observado =0.62°
L=1 dm
C= 3.5g/100 ml= 0.035 g/ml

$$[\alpha]_{\lambda}^{T} = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

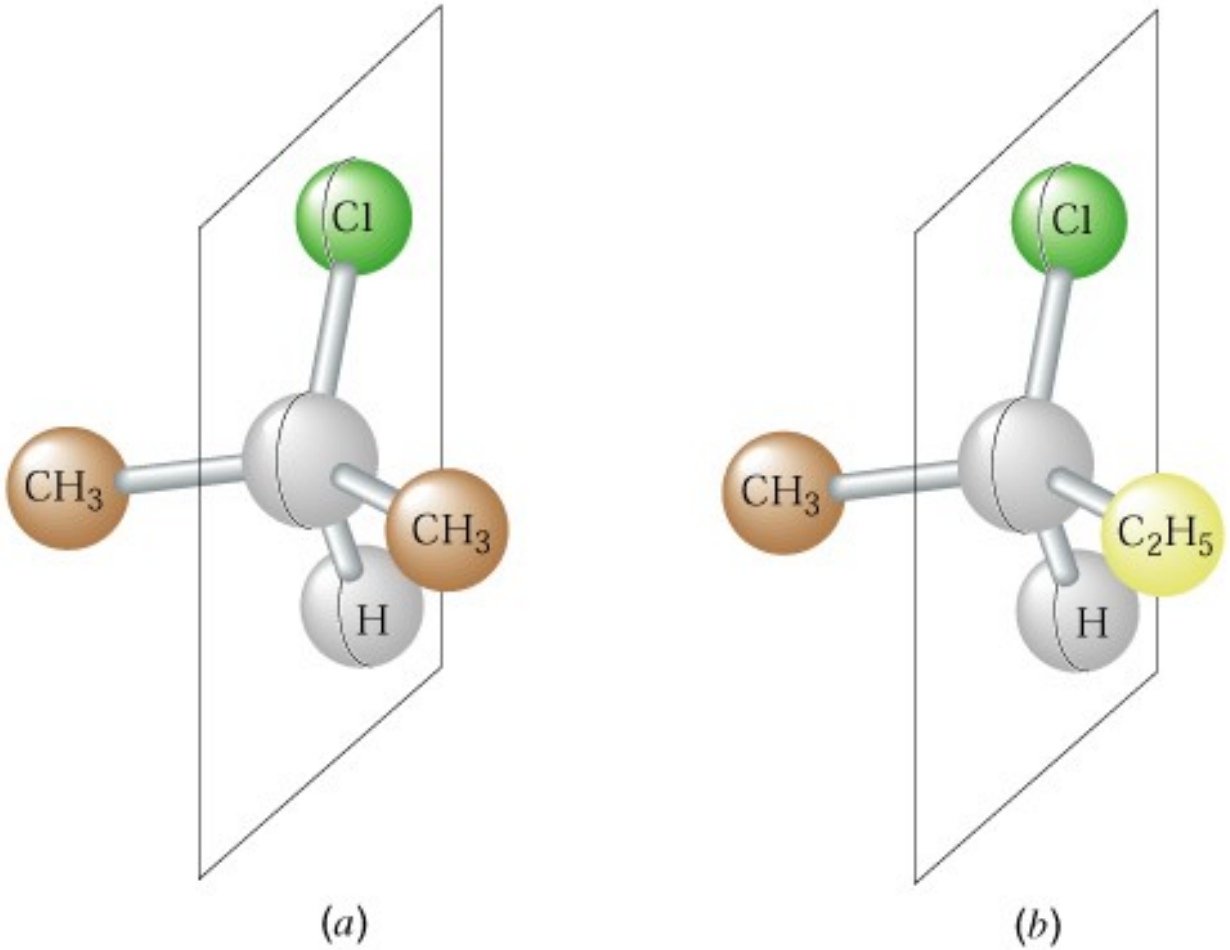
0.62°/(1dm)(0.035g/ml) = 17.71° g^{-1} mL^{-1} dm^{-1}

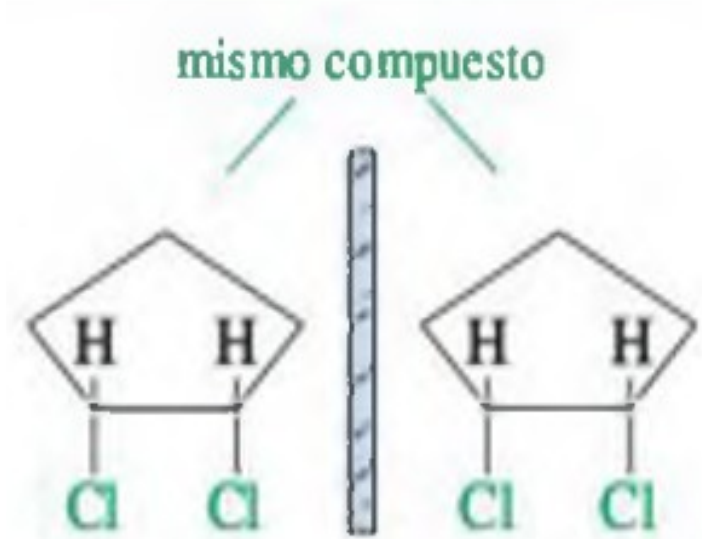
Pureza óptica =(17.71/39)x100 = 45 %

2. Se disuelven 1,5 g de un compuesto ópticamente activo en etanol para preparar 50 mL de disolución. Determine la rotación específica a 20 ^{o}C para la luz de sodio si la disolución tiene una rotación observada de +2.79^{o} en un tubo polarimétrico de 10 cm. Calcular cuál sería la rotación observada en el aparato anterior si: a) la medida se hiciera en un tubo polarimétrico de 5 cm. b) La disolución se diluyera de 50 a 150 mL y la determinación se efectuara en un tubo de 10 cm.

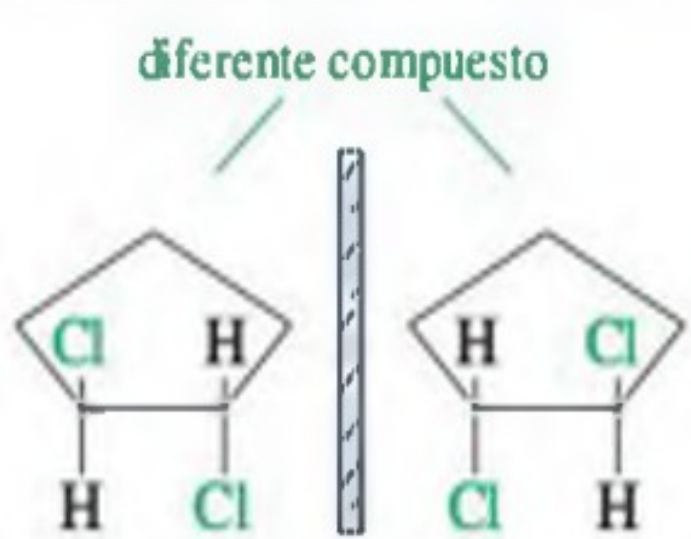
$$[\alpha]_{\lambda}^{T} = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

Ejercicio: ¿Cuál de estas moléculas es quiral?





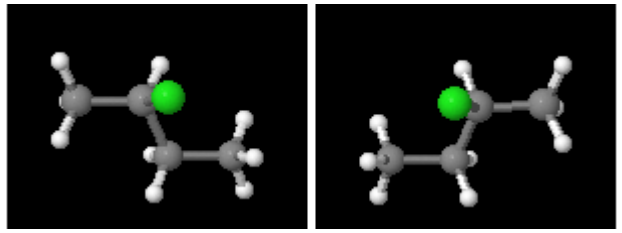
cis-1,2-diclorociclopentano
(aquiral)

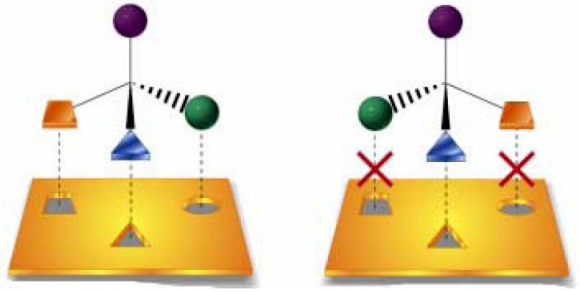


trans-1,2-diclorociclopentano
(quiral)

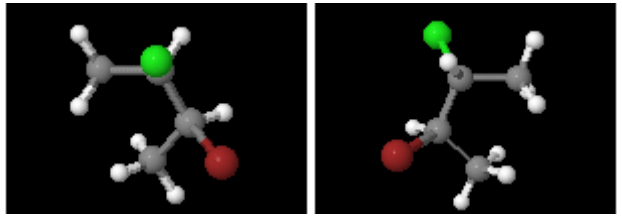
Dos estereoisómeros configuracionales pueden ser entre sí enantiómeros o diastereómeros

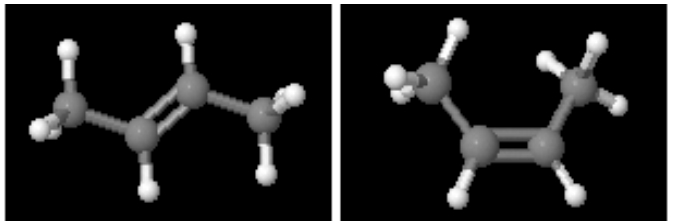
Los enantiómeros son estereoisómeros configuracionales que son imágenes especulares no superponibles entre sí





Los diastereómeros son estereoisómeros configuracionales que NO son imágenes especulares entre sí

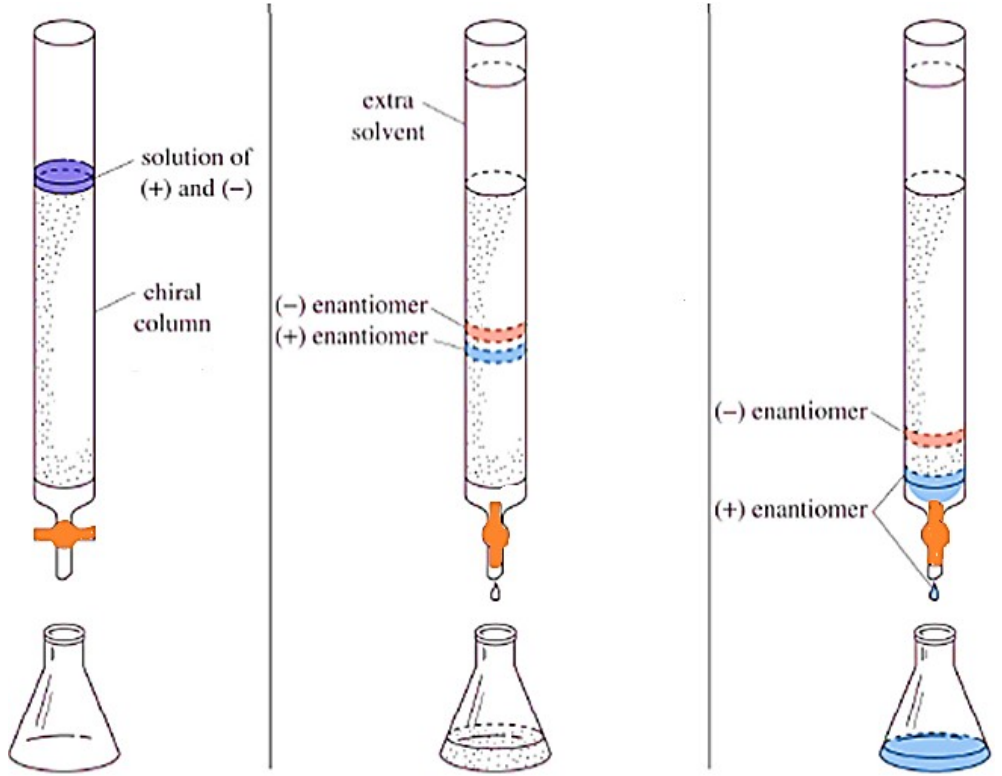




PROPIEDADES DE LOS ENANTIÓMEROS

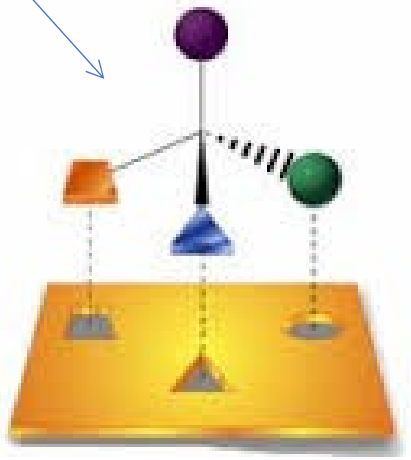
- Misma **temperatura de ebullición**, de **fusión** y **densidad**.
- Mismo **índice de refracción**.
- Diferente cambio de **dirección de la rotación** en el polarímetro.
- **Interacción** diferente con otras moléculas quirales
  - Enzimas
  - Gusto y olor

Resolución cromatográfica de enantiómeros

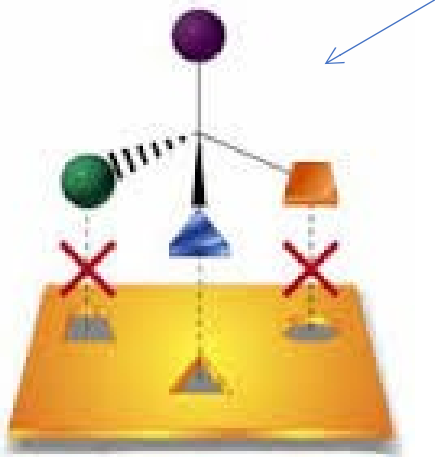


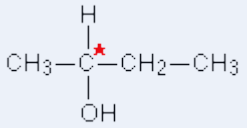
EL RECONOCIMIENTO MOLECULAR

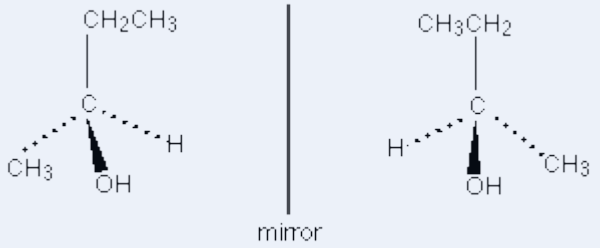
Interacción efectiva: hay reconocimiento molecular



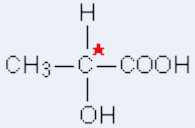
No hay interacción efectiva

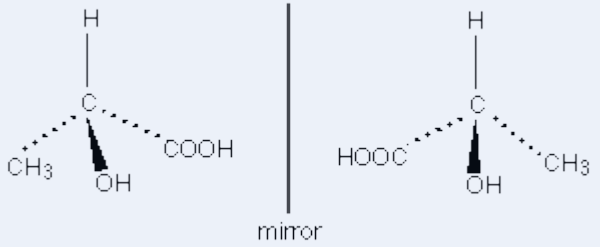






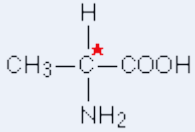
2-butanol

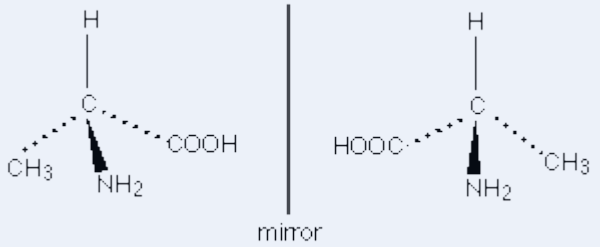




Ácido 2-hidroxipropanoico

(ácido láctico)



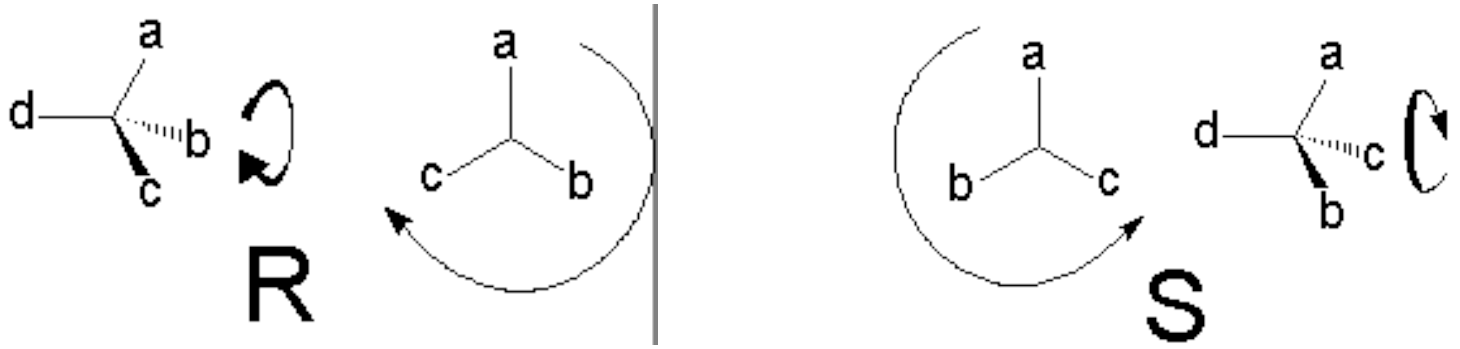


Ácido 2-aminopropanoico

(alanina)

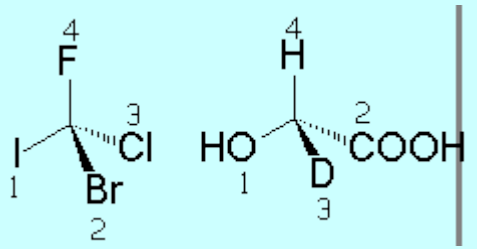
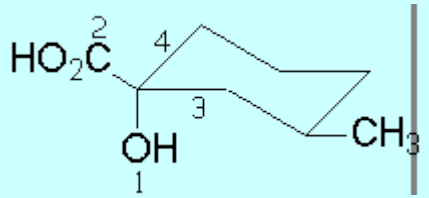
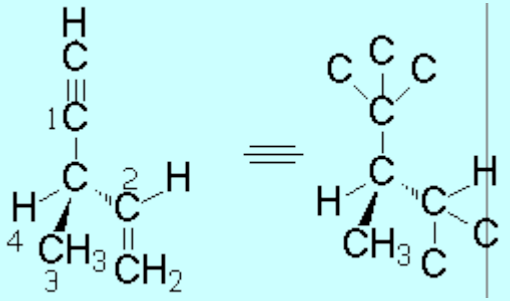
Configuración del estereocentro: R/S

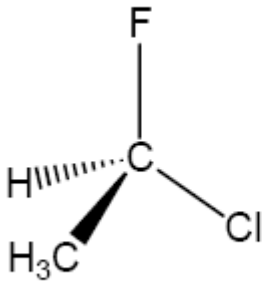
Cahn, Ingold y Prelog establecieron el sistema de nomenclatura R/S para nombrar la configuración absoluta de un estereocentro.

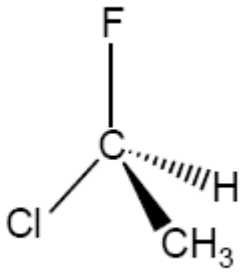


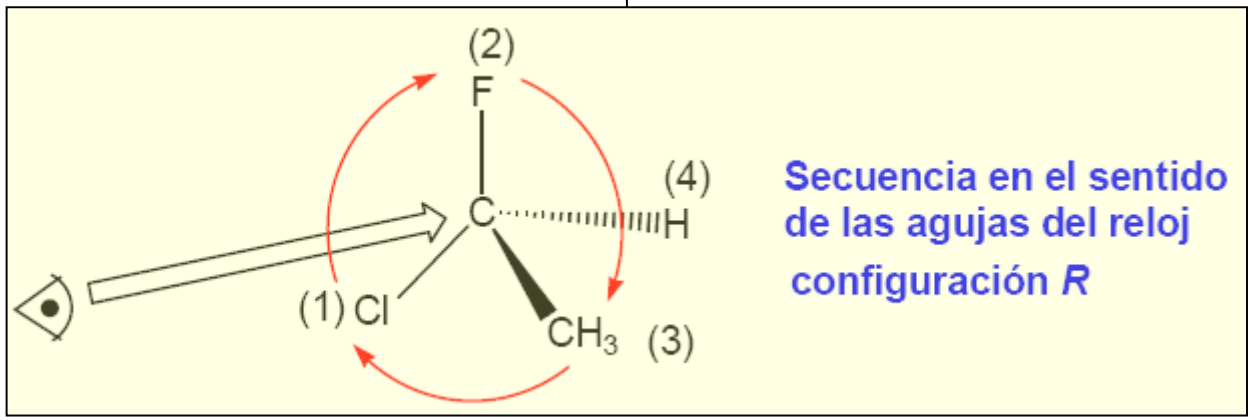
Se deja el grupo de prioridad menor (d) hacia atrás y se observa el sentido de giro para ir desde el grupo de más prioridad (a) hacia el de menor (c) de los tres que quedan. Si el sentido es el de las agujas del reloj, la configuración es R (rectus). Al contrario es S (sinister).

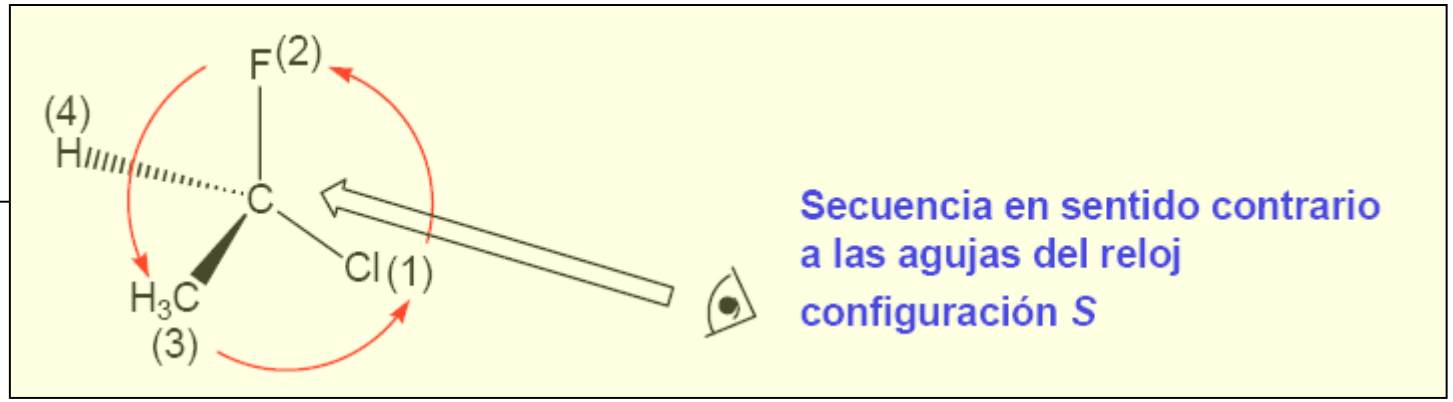
Reglas de prelación

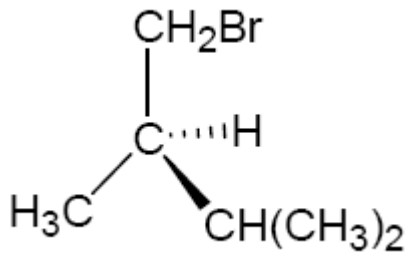
El número atómico de los átomos directamente unidos al estereocentro determina su orden de prioridad. El átomo de mayor numero atómico tiene la mayor prioridad. Si uno de ellos es un hidrógeno, éste será el de prioridad menor.	
Si hay dos átomos iguales unidos al estereocentro, se observa en la posición siguiente qué atomo tiene el número atómico mayor. En caso de nueva coincidencia se sigue a la siguiente posición, y así sucesivamente.	
Si alguno de los átomos unidos al estereocentro participa en un enlace doble o triple, se supone que aquél está unido por enlaces sencillos a un numero respectivamente doble o triple de átomos.	

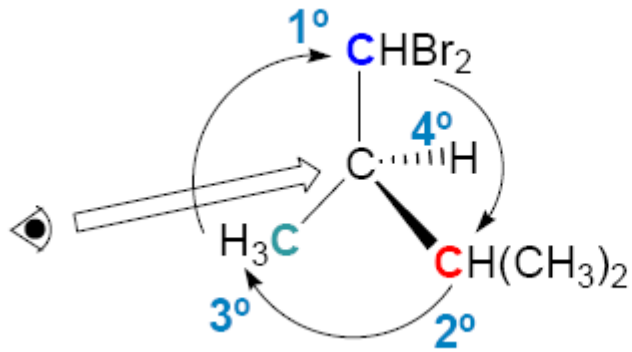

F
H
C
Cl
H3C


F
C
H
Cl
CH3

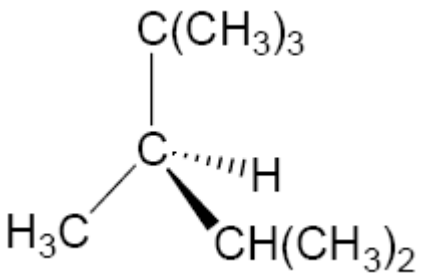

(2)
F
(4)
C
H
(1) Cl
CH3
(3)
Secuencia en el sentido de las agujas del reloj
configuración R

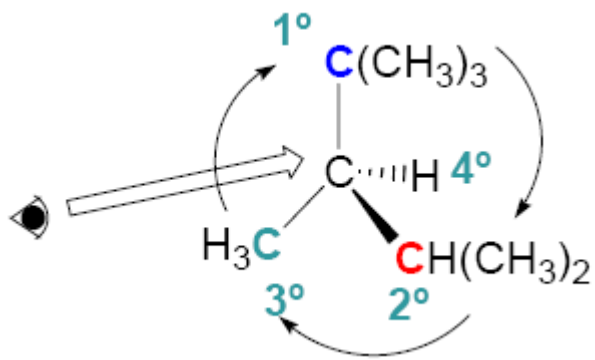

F (2)
(4)
H
C
Cl (1)
H3C
(3)
Secuencia en sentido contrario a las agujas del reloj
configuración S





Secuencia en el sentido de las agujas del reloj
Configuración R



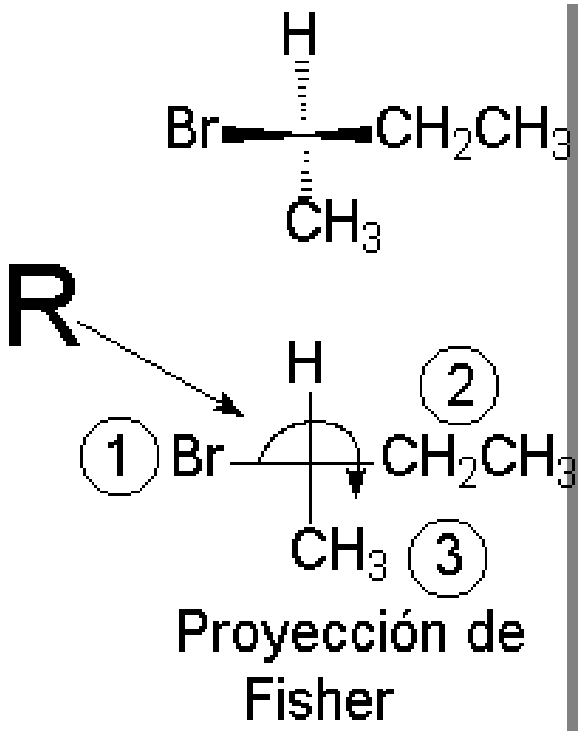


Secuencia en el sentido de las agujas del reloj

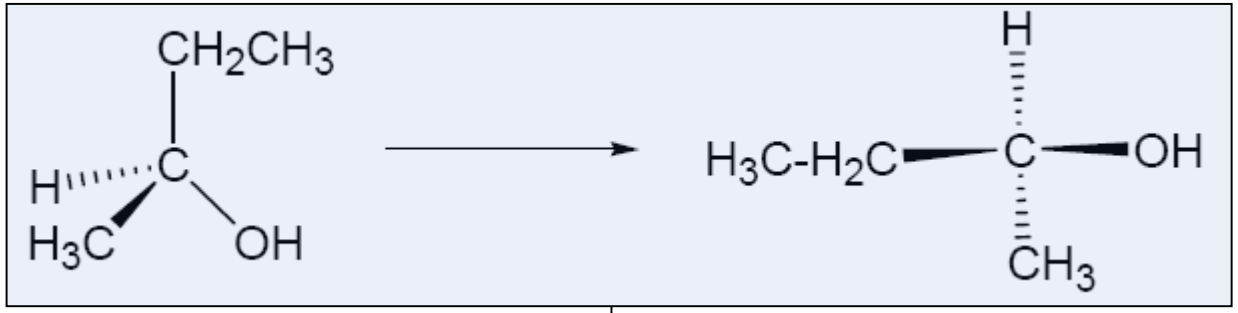
configuración *R*

PROYECCIÓN DE FISCHER

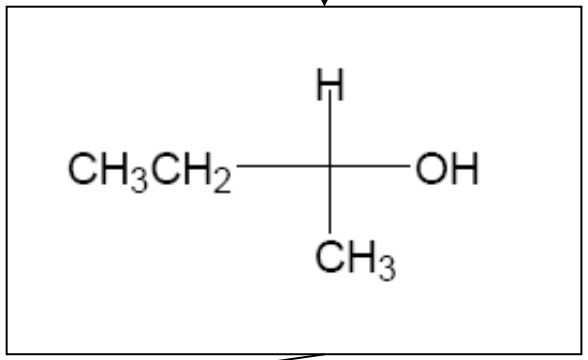
En las proyecciones de Fischer cada carbono tetraédrico se representa como una cruz en la que, las líneas horizontales se dirigen hacia afuera del papel y las verticales hacia adentro.



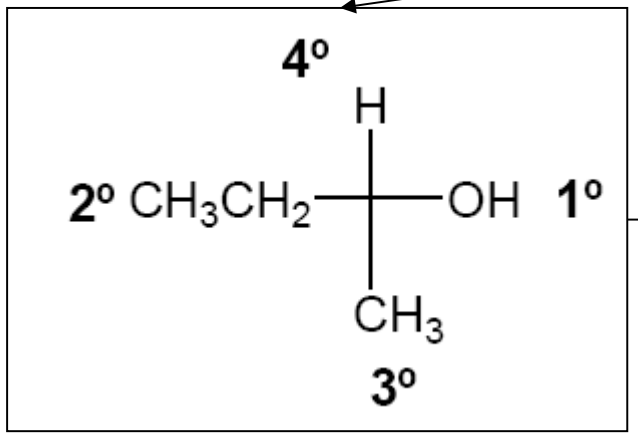
orienta
r



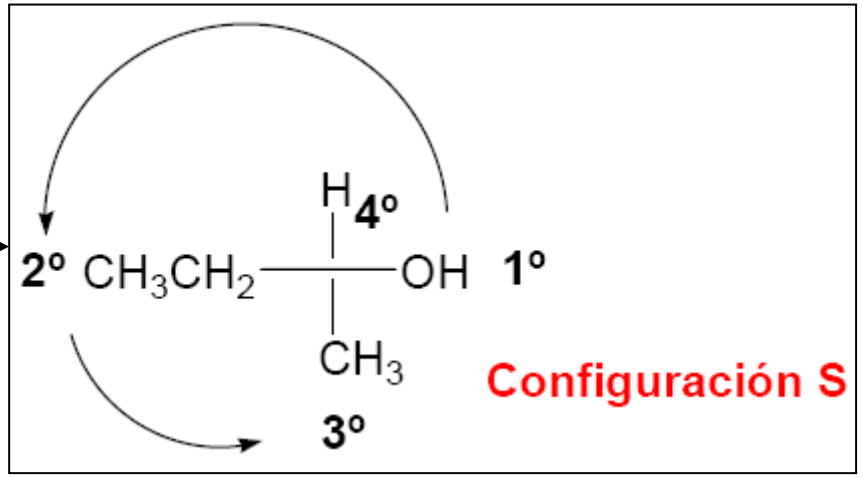
Construir
proyección Fischer



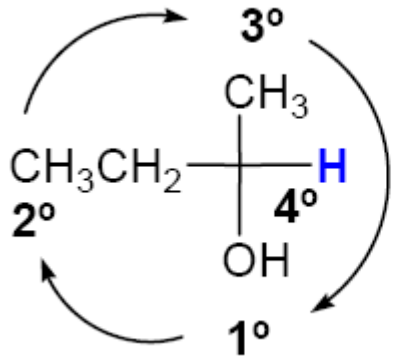
Asignar prioridad



Determinar
configuración

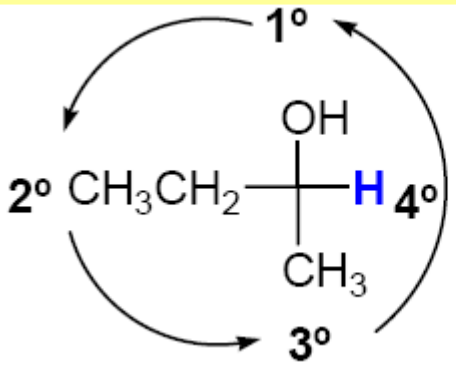


Si el último grupo en prioridad está en la horizontal y la unión 1→ 2→ 3 va en
sentido R la configuración del estereocentro es opuesta, o sea, S



Configuración S

Si el último grupo en prioridad está en la horizontal y la unión 1→ 2→ 3 va en
sentido S la configuración del estereocentro es opuesta, o sea, R.

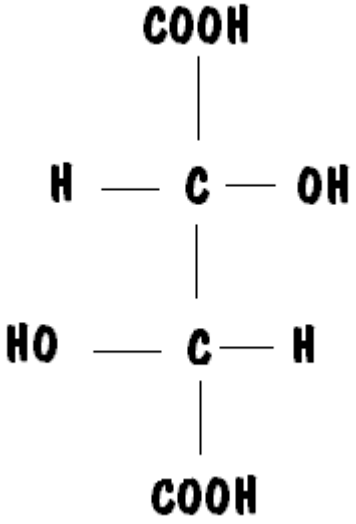


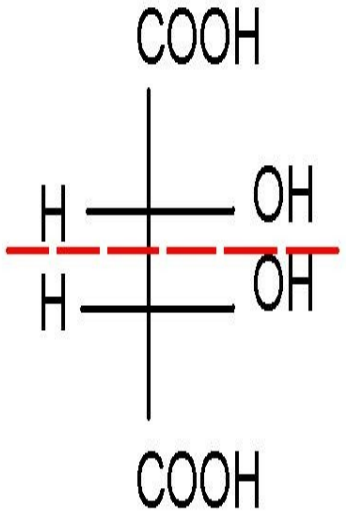
Configuración R

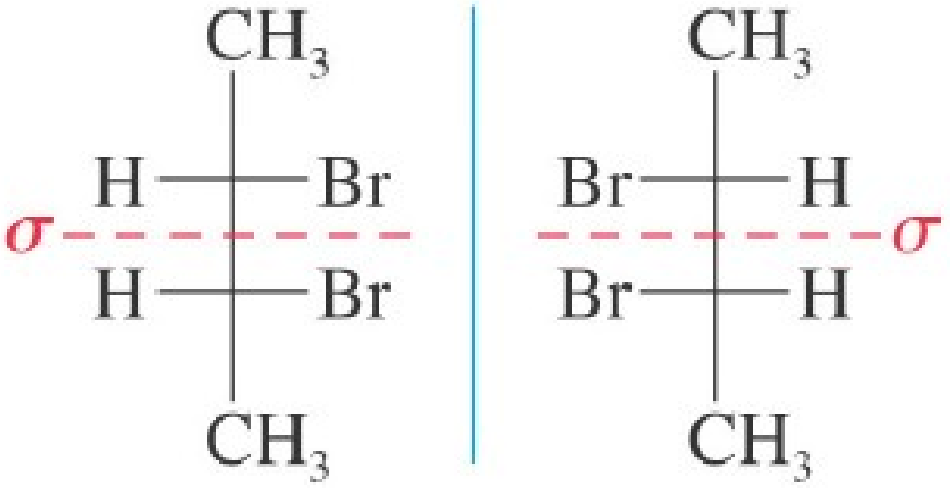
LA FORMA MESO

¿Por qué en el caso del ácido tartárico (ácido 2,3-dihidroxibutanodioico), con dos estereocentros, sólo se producen tres estereoisómeros?

(+)-tartaric acid:	$[\alpha]_D$ = +12º	m.p. 170 ºC
(–)-tartaric acid:	$[\alpha]_D$ = –12º	m.p. 170 ºC
	[	m.p. 140



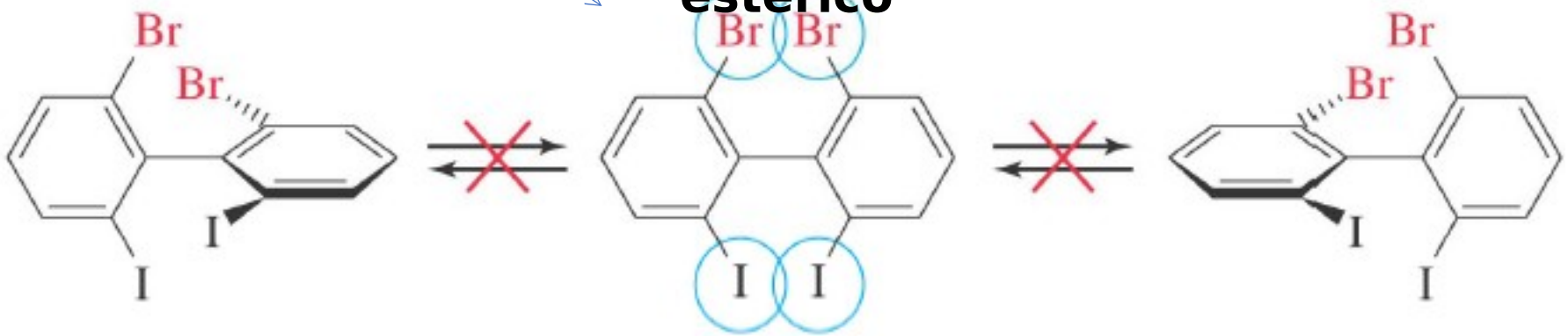




Enantiomería en compuestos con restricción conformacional

BIFENILOS

No viable: **hay impedimiento estérico**

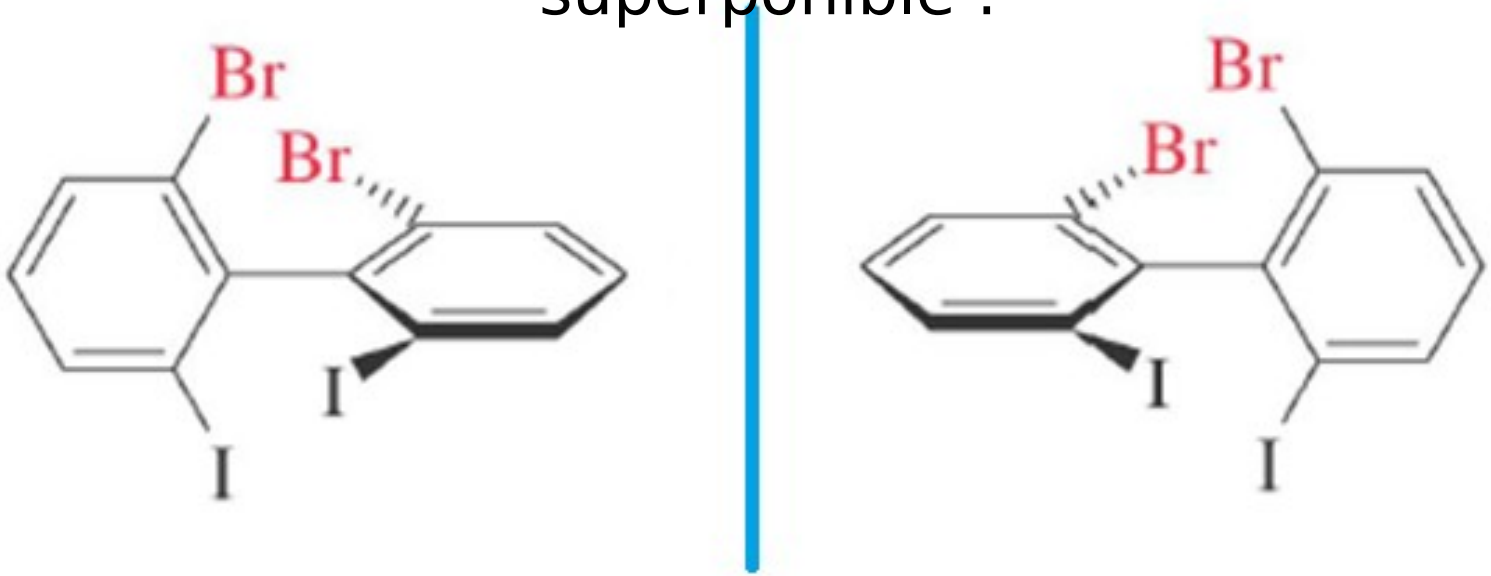


conformación alternada (quiral) | conformación eclipsada (simétrica, aquiral) | conformación alternada (quiral)

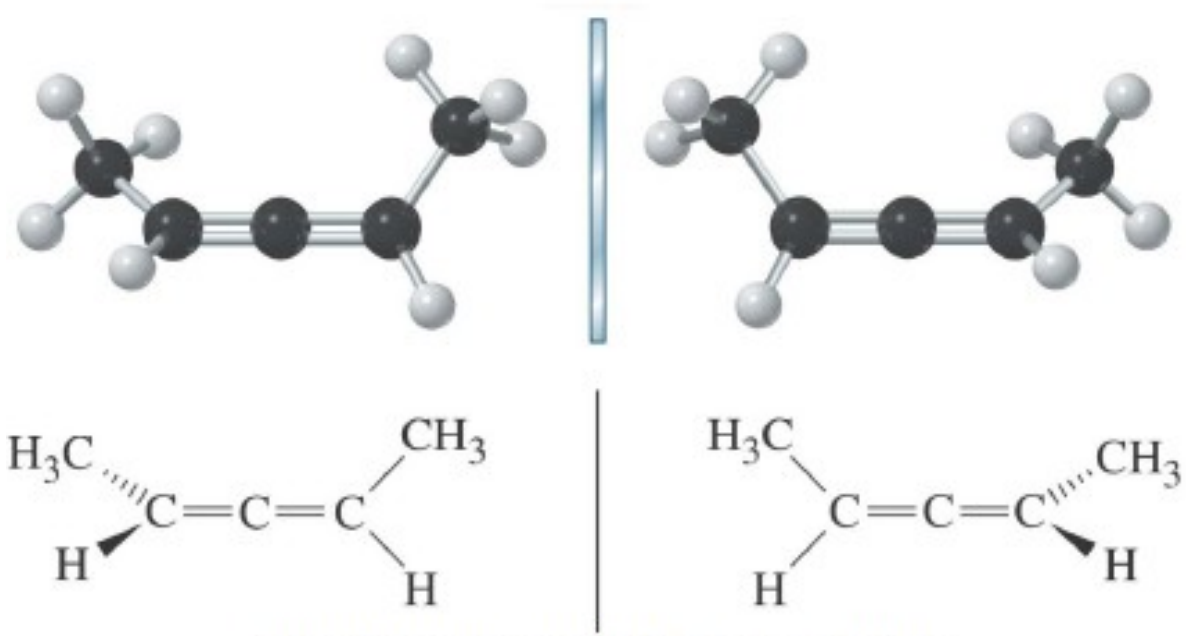
Poseen actividad óptica porque no tienen plano de simetría pero no tienen carbonos asimétricos. Ejemplos: **alenos** y **bifenilos**

MOLÉCULAS QUIRALES SIN CARBONOS ASIMÉTRICOS

La imagen especular no resulta superponible :



OTROS COMPUESTOS QUIRALES SIN ÁTOMOS ASIMÉTRICOS: **ALENOS**



enantiómeros del 2,3-pentadieno

• BIBLIOGRAFIA

- Mc. Murry, Química Orgánica, 2012, Octava Edición. Ed. Iberoamérica. México.
- Morrison y Boyd, Química Orgánica teoría y problemas, 2001, Sexta edición, Ed. Addison Wesley, Iberoamericana, México.

•Primo Yufera, E, Química Orgánica Aplicada De la molécula a la Industria, Tomo I. 2002, Ed. Reverté S.A. Barcelona.

•Wade, L.G., Química Orgánica, 2016, Sétima edición ED. Prentice HALL México.